

GLASS COMPOSITION FOR IMPARTING ANTIMICROBIAL PROPERTIES, ANTIMICROBIAL POLYMER COMPOSITE MATERIAL USING THE SAME AND FORMED BODIES OF ANTIMICROBIAL POLYMER COMPOSITE MATERIAL

Publication number: JP2001247337 (A)

Publication date: 2001-09-11

Inventor(s): NOMURA MAKIO

Applicant(s): ISHIZUKA GLASS

Classification:

- international: C08J5/00; A01N59/16; C03C3/19; C03C12/00; C08K3/40; C08L101/00; C08J5/00; A01N59/16; C03C3/12; C03C12/00; C08K3/00; C08L101/00; (IPC1-7): C03C12/00; A01N59/16; C08J5/00; C08K3/40; C08L101/00

- European: C03C3/19; C03C12/00

Application number: JP20000292961 20000926

Priority number(s): JP20000292961 20000926; JP19990375576 19991228

Abstract of JP 2001247337 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition for imparting antimicrobial properties to the subject materials that can retain the antimicrobial activity at a high level of durability even when it is used in a small amount. **SOLUTION:** The objective glass composition for imparting antimicrobial properties is obtained by admixing 0.5-3.0 wt.% of Ag₂O to a glass composition comprising 1-13 mol.% of P₂O₅, 50-75 mol.% of B₂O₃, 2-15 mol.% of Al₂O₃ and 7-45 mol.% of one or more kinds selected from MgO, CaO, BaO and ZnO (the components for imparting the resistance to water).; Since such glass composition for imparting antimicrobial properties are allowed include 7-45 mol.% of the component for imparting the water- resistance the resistance to water can be improved, as the antimicrobial properties are maintained at the same level of the conventional composition by a small addition to the material to which the microbial properties are imparted. In addition, the material sufficiently retains the resistance to detergents and particularly the antimicrobial properties are effectively sustained in the places equipped with water supply, for example, kitchen, bath room and the like.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247337

(P2001-247337A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク一(参考)
C 03 C 12/00		C 03 C 12/00	4 F 0 7 1
A 01 N 59/16		A 01 N 59/16	A 4 G 0 6 2
C 08 J 5/00	C E R	C 08 J 5/00	C E R 4 H 0 1 1
	C E Z		C E Z 4 J 0 0 2
C 08 K 3/40		C 08 K 3/40	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-292961(P2000-292961)
(22) 出願日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
(31) 優先権主張番号 特願平11-375576
(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999.12.28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000198477
石塚硝子株式会社
愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号
(72) 発明者 野村 牧夫
愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号 石
塚硝子株式会社内
(74) 代理人 100095751
弁理士 菅原 正倫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 抗菌性付与用ガラス組成物、及びそれを用いた抗菌性高分子複合材料、抗菌性高分子複合材料成形体

(57) 【要約】

【課題】 少量の添加量で、高い耐久性を備える抗菌性付与用ガラス組成物を提供する。.

【解決手段】 抗菌性付与用ガラス組成物は、 P_2O_5 を1~13mol%、 B_2O_3 を50~75mol%、 Al_2O_3 を2~15mol%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のもの(耐水性付与用成分)を7~45mol%含有するガラス組成物に、 Ag_2O が0.5~3.0重量%含有される。このような抗菌性付与用ガラス組成物は、耐水性付与用成分をガラス組成物に7~45mol%含有させたため、抗菌性付与対象材料に対して少量の添加量で抗菌性付与効果を従来のものと同様程度に維持しつつ耐水性を向上させることが可能で、さらに、耐洗剤性も十分に保持しており、特に浴室、台所等の水周りでの抗菌性持続効果が発揮される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 P_2O_5 を1～13モル%、 B_2O_3 を50～75モル%、 Al_2O_3 を2～15モル%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを7～45モル%含有するガラス組成物に、 Ag_2O が0.5～3.0重量%含有されていることを特徴とする抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項2】 前記ガラス組成物には、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のものが1～13モル%含有される請求項1記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項3】 前記ガラス組成物には、 SiO_2 が1～15モル%含有される請求項1又は2に記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項4】 平均粒径が0.1～55 μm の粒子形態とされている請求項1ないし3のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の抗菌性付与用ガラス組成物を、高分子材料基質中に分散、及び／又は該基質表面に定着することにより複合化させたことを特徴とする抗菌性高分子複合材料。

【請求項6】 前記抗菌性付与用ガラス組成物は、前記高分子材料基質に対して0.01～1.0重量%の割合で複合化される請求項5記載の抗菌性高分子複合材料。

【請求項7】 請求項5又は6に記載の抗菌性高分子複合材料を所定の形状に成形したことを特徴とする抗菌性高分子複合材料成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性付与用ガラス組成物、及びそれを用いた抗菌性高分子複合材料、抗菌性高分子複合材料成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、無機系抗菌剤、例えば銀を担持したリン酸ジルコニウム、銀ゼオライト、溶解性ガラス等を使用した抗菌樹脂製品が水周り製品として多く普及されている。

【0003】特に、溶解性ガラスは、制御された溶解速度を持つように、ガラスの物理的、化学的特性を考慮して組成を調整したガラスの総称であり、抗菌性を有する銀、銅、亜鉛化合物等を含有させたものは、数時間から数年の任意の期間にわたって定められた一定速度で、前記銀、銅、亜鉛イオンを溶出させることができるものとして知られている。そして、溶出した銀、銅、亜鉛イオンは、細菌や微生物の細胞壁へ吸着したり、細胞内に濃縮したりして、いわゆるオリゴジナミー作用によって細菌や微生物の成育を阻害し、抗菌作用を発揮するものである。この溶解性ガラスは、抗菌剤を使用するあらゆる分野で利用されており、合成樹脂製品や繊維製品等に複合させることも行われている。複合方法は、さまざまに

開発されており、成形前の材料から練り込んで製品化したり、製品に後加工で抗菌性の溶解性ガラスを付着させたりすることも行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このような溶解性ガラス等の上記無機系抗菌剤を含む水周り製品（例えば抗菌樹脂製品）は、いずれも水や洗剤と接する機会の多いことから抗菌効果の持続性が保ちにくい。そのため、高い添加量が必要とされる。添加量を多くすると経済的にコスト高になるだけでなく、無機系抗菌剤に含有される銀等による変色の問題も生じやすくなり、製品の外観上好ましくない。

【0005】本発明の課題は、少量の添加量で、高い抗菌耐久性を備える抗菌性付与用ガラス組成物、及びそれを用いた抗菌性高分子複合材料、抗菌性高分子複合材料成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の抗菌性付与用ガラス組成物は、 P_2O_5 を1～13モル%、 B_2O_3 を50～75モル%、 Al_2O_3 を2～15モル%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のものを7～45モル%含有するガラス組成物に、 Ag_2O が0.5～3.0重量%含有されていることを特徴とする。

【0007】上記構成のガラス組成物は、一般的に溶解性ガラスであって、このような溶解性ガラスを含有する抗菌性付与用ガラス組成物からは、ガラス組成物（溶解性ガラス）中に含まれる Ag 成分が任意の期間にわたって定められた一定速度で溶出され、 Ag 成分により、樹脂等の抗菌性付与対象材料に対して高い抗菌性を付与することが可能となる。そして、本発明の上記抗菌性付与用ガラス組成物においては、耐水性を向上させるための成分として、 Al_2O_3 を2～15モル%、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO から選択される1種又は2種以上のもの（以下、これを耐水性付与用成分ともいう）を7～45モル%含有させたため、抗菌性付与対象材料に対して少量の添加量で抗菌性付与効果を従来のものと同様程度に維持しつつ、耐水性を向上させることが可能で、特に水周りでの抗菌性持続効果が向上する。さらに、該耐水性付与用成分のガラス組成物への含有量を7～45モル%としたため、耐洗剤性も十分に保持しており、特に台所、浴室、トイレ等の洗剤を頻繁に使用する場所での抗菌性持続効果が発揮される。

【0008】なお、ガラス組成物中の耐水性付与用成分の含有量が7モル%未満の場合、ガラス組成物（溶解性ガラス）の耐水性が十分に得られなくなり、該溶解性ガラスの溶解速度が速過ぎて、抗菌性持続効果が低下する場合がある。耐水性付与用成分の含有量が45モル%を超えると、溶解性ガラスの水に対する溶解速度が遅

くなり、当該抗菌性付与用ガラス組成物の少量添加での抗菌効果が見込めなくなる一方、逆に、洗剤に対しては溶解速度が速くなり、洗剤に対する抗菌耐久性が見込めなくなる場合があり、洗剤に対する抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、耐水性付与用成分の含有量は好ましくは7~40mο1%、さらに好ましくは7~25mο1%とするのがよい。

【0009】次に、上記抗菌性付与用ガラス組成物に含有される各成分の臨界的意味を以下に説明する。

【0010】 B_2O_3 はガラス組成物（溶解性ガラス）においてガラス形成の主成分となる。ガラス組成物中の B_2O_3 の含有量が50mο1%未満の場合、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある他、溶解性ガラスの溶解速度が遅く、十分な抗菌効果が見込めなくなる場合がある。 B_2O_3 の含有量が75mο1%を超えると、溶解性ガラスの溶解速度が速過ぎて抗菌性持続効果が得られなくなる場合がある。なお、 B_2O_3 の含有量は好ましくは55~75mο1%、さらに好ましくは55~72mο1%とするのがよい。

【0011】 P_2O_5 はガラス組成物中で上記 Ag_2O 成分を安定化させ、 Ag 成分に基づく変色を抑えるための成分である。ガラス組成物中の P_2O_5 の含有量が1mο1%未満の場合、 Ag 成分が不安定となって、抗菌性付与対象材料への複合時や光により変色しやすくなる場合がある。 P_2O_5 の含有量が13mο1%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、 P_2O_5 の含有量は好ましくは1~10mο1%、さらに好ましくは1~9mο1%とするのがよい。

【0012】 Al_2O_3 は耐水性、耐洗剤性を上げるための成分となる。ガラス組成物中の Al_2O_3 の含有量が2mο1%未満の場合、耐水性、耐洗剤性の向上効果が十分でなく、特に水周りでの抗菌性持続効果が見込めなくなる場合がある。 Al_2O_3 の含有量が15mο1%を超えると、溶解性ガラスのガラス化が困難になる場合がある。なお、 Al_2O_3 の含有量は好ましくは2~12mο1%、さらに好ましくは5~12mο1%とするのがよい。

【0013】このようなガラス組成物に、 Ag_2O が0.5~3.0重量%含有されているわけであるが、この Ag_2O が抗菌作用を示す主たる成分となる。ガラス組成物に対する Ag_2O の含有量が、0.5重量%未満の場合、当該抗菌性付与用ガラス組成物の抗菌性付与対象材料への少量添加での抗菌効果が得られなくなる場合がある。また、 Ag_2O の含有量が、3.0重量%を超えると、抗菌性付与対象材料（複合化された結果としての抗菌性製品）に変色が生じる場合がある。なお、ガラス組成物に対する Ag_2O の含有量は好ましくは0.5~2.5重量%、さらに好ましくは0.9~2.5重量%とするのがよい。

【0014】上記ガラス組成物には、 Li_2O 、 Na_2

O 、 K_2O から選択される1種又は2種以上のもの（以下、これをガラス化促進成分ともいう）を1~13mο1%含有させることができる。上記ガラス化促進成分は、ガラス組成物（溶解性ガラス）のガラス化を容易化するものであって、該ガラス化促進成分の含有量が1mο1%未満の場合、溶解性ガラスのガラス化を容易にする効果が十分でなくなる場合がある。また、15mο1%を超えると、ガラス組成物（溶解性ガラス）の水に対する溶解速度が速くなり、抗菌性持続効果が低下する場合がある。なお、ガラス組成物中のガラス化促進成分の含有量は好ましくは1~10mο1%、さらに好ましくは4~10mο1%とするのがよい。

【0015】一方、上記ガラス組成物には、 SiO_2 を1~15mο1%含有させることができる。 SiO_2 は、耐水性、耐洗剤性を向上させるための成分であって、該 SiO_2 の含有量が1mο1%未満の場合、 SiO_2 による耐水性、耐洗剤性を向上させる効果が不十分となる場合があり、15mο1%を超えると、溶解性ガラスの溶解速度が速くなり、十分な抗菌効果が見込めなくなる場合がある。

【0016】以上のような構成の抗菌性付与用ガラス組成物は、微粉砕化して粒子形態とし樹脂等の抗菌性付与対象材料に複合化するのがよく、その場合、平均粒径を0.1~55μmとすることができる。平均粒径が0.1μm未満の場合、粒子の製造が困難になる場合がある他、抗菌性付与対象材料への複合化した場合に偏在が生じ、複合を均一にできない場合があるため、抗菌性付与効果が低下したり、抗菌性付与対象材料（複合化された結果としての抗菌性製品）の性能が特にその偏在領域において低下したりする場合がある。また、平均粒径が55μmを超える場合、抗菌性付与対象材料の特性が低下したり、抗菌性付与対象材料（抗菌性製品）が外観不良を起こしたりする場合がある。なお、平均粒径は好ましくは0.5~55μm程度にするのがよい。

【0017】なお、平均粒径の測定は、例えばレーザー回折式粒度計を用いることができる。この場合、レーザー回折式粒度計による測定では、入射レーザー光の凝集粒子による回折挙動と、孤立した一次粒子による回折挙動とで大きな差異を生じないため、測定された粒径が、一次粒子単体で存在するものの粒径なのか、あるいはこれが凝集した二次粒子の粒径なのかが互いに区別されない。したがって、該方法で測定した平均粒径は、凝集を起こしていない孤立した一次粒子も広義に含めた二次粒子の平均粒径を反映した値となる。

【0018】次に、本発明の抗菌性高分子複合材料は、上記記載の抗菌性付与用ガラス組成物を、高分子材料基質中に分散、及び／又は該基質表面に定着することにより複合化させたことを特徴とする。このような抗菌性高分子複合材料は、抗菌性付与用ガラス組成物が少量添加であっても、特に水周りでの抗菌性持続効果が向上する

材料となり、上記基質中に対する抗菌性付与用ガラス組成物の複合量は、0.01～1.0重量%とすることができる。該複合量が、0.01重量%未満の場合、抗菌効果の持続性が得られなくなる場合があり、また、1.0重量%を超えると、抗菌性高分子複合材料の高分子特有の性質が低下したり、抗菌性高分子複合材料が外観不良を起こしたりする場合があるほか、コスト高となる問題が生じる場合がある。なお、抗菌性付与用ガラス組成物の複合量は好ましくは0.1～0.8重量%とすることができる。

【0019】このような抗菌性高分子複合材料を所定の形状に成形し、抗菌性高分子複合材料成形体を得ることができる。この場合、当該成形体を上記高分子材料基質の軟化を伴う再成形を前提としない、最終成形体として構成したり、あるいは該高分子材料基質を軟化させて所期の二次形状に再成形するための仮成形体（いわゆるマスター・バッチ）等として構成したりすることができる。

【0020】なお、上記高分子材料基質は特に限定されるものではないが、熱可塑性高分子からなるものが好ま

しく、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、アクリルブタジエンスチレン、ポリアミド、ポリエスチル等を例示することができる。

【0021】

【実施例】 B_2O_3 、 P_2O_5 、 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 を表1に示す各組成比（mol%）となるようにそれぞれ混合し、さらに、これに Ag_2O を表1に示す各重量比（重量%）にて混合し、これを電気炉にて1350°Cで1時間溶融した。その後、電気炉から溶融ガラスを取り出し、カーボン板上に流し出して自然放冷させた。放冷後、ロールクラッシャー、ボールミルを用いて平均粒径が約8μmとなるように微粉砕化し、本発明に属する抗菌性付与用ガラス組成物（サンプルA～E、I）、及び比較例としてのサンプルF～Hを得た。

【0022】

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
B_2O_3 (mol%)	60	56	65	70	50	60	50	65	60
P_2O_5 (mol%)	5	8	1	5	5	5	1	4	7
MgO (mol%)	5	5	5	5	23	5	20	5	5
CaO (mol%)	—	—	2	—	16	—	10	—	3
BaO (mol%)	—	5	—	—	—	—	—	5	—
ZnO (mol%)	15	10	7	5	—	15	17	5	15
Li_2O (mol%)	—	2	—	—	—	—	—	2	—
Na_2O (mol%)	5	2	5	3	—	5	1	5	—
K_2O (mol%)	—	2	—	2	—	—	—	—	—
Al_2O_3 (mol%)	10	10	10	9	6	10	1	8	10
SiO_2 (mol%)	—	—	5	—	—	—	—	1	—
ZrO_2 (mol%)	—	—	—	1	—	—	—	—	—
Ag_2O (wt%)	2	1.8	2.2	2	1.8	0.1	2	4.5	0.5

【0023】得られた各サンプルA～Iと、樹脂としてポリプロピレン粉末あるいはペレットとを、表2（実施例）及び表3（比較例）に示す各配合量（樹脂に対して、各サンプル0.1～1.5重量%）にて混合し、その後、射出成形機に入れ、210°Cにて抗菌性テスト用サンプル形状に射出成形した。抗菌性テスト用サンプル形状は、長さ98mm、幅48mm、厚み2.0mmとした。

【0024】上記抗菌性テスト用サンプルを、耐水試験として70°Cの蒸留水に100時間浸漬処理し、その後、被浸漬処理サンプルをフィルム密着法で抗菌性試験した。すなわち、被浸漬処理サンプルに、大腸菌及び黄

色ぶどう状球菌を10⁵個含む1/50普通ブイヨンを滴下し、上からフィルムを密着させ、35°Cで24時間放置後洗い出し、SCD寒天培地にて培養して生菌数を計数した。

【0025】一方、耐洗剤試験として、上記抗菌性テスト用サンプルを市販の合成洗剤（商品名：ルックトレイの洗剤（ライオン株式会社製））に25°Cで24時間浸漬処理した。その後、被浸漬処理サンプルを上記耐水試験と同様のフィルム密着法で抗菌性試験した。

【0026】さらに、耐光変色試験として、抗菌性テスト用サンプルをキセノンランプ450W/m²に200時間照射した後の、該抗菌性テスト用サンプルの変色度

合を分光光度計にて色差 (ΔE) を測定した。

【0027】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ガラス組成	A	B	C	D	E	I
樹脂への添加量 (%)	0.4	0.1	0.3	0.3	0.7	0.5
耐光変色	○	○	○	○	○	○
耐水試験後の抗菌効果 大腸菌	○	○	○	○	○	○
耐水試験後の抗菌効果 黄色ぶどう状球菌	○	○	○	○	○	○
耐洗剤試験後の抗菌効果 大腸菌	○	○	○	○	○	○
耐洗剤試験後の抗菌効果 黄色ぶどう状球菌	○	○	○	○	○	○

【0028】

【表3】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ガラス組成	F	G	H	C
樹脂への添加量 (%)	0.5	0.5	0.5	1.5
耐光変色	○	○	×	×
耐水試験後の抗菌効果 大腸菌	×	○	○	○
耐水試験後の抗菌効果 黄色ぶどう状球菌	×	○	○	○
耐洗剤試験後の抗菌効果 大腸菌	×	×	○	○
耐洗剤試験後の抗菌効果 黄色ぶどう状球菌	×	×	○	○

【0029】なお、耐水試験及び耐洗剤試験後の抗菌性試験においては、抗菌性付与用ガラス組成物（サンプルA～I）を含まないポリプロピレン樹脂（標準サンプル）のフィルム密着法により計数された生菌数をX、実施例及び比較例のサンプルの生菌数をYとしたときに、 X/Y の対数値が2以上の場合を○、2未満の場合を×として評価した。また、耐光変色試験においては、試験前後の色差 (ΔE) を測定し、1以下の場合を○、1を超える場合を×として評価した。

【0030】本発明に属する抗菌性付与用ガラス組成物（A～E、I）を樹脂に添加（複合化）した実施例1～6（表2参照）は、耐光変色、耐水試験後の抗菌効果、耐洗剤試験後の抗菌効果の全てにおいて優れた結果を示した。なお、実施例5、6に示すように、 Li_2O 、 N

a_2O 、 K_2O のいずれをも含まないサンプルE、Iをガラス組成物として樹脂に添加した場合、あるいは SiO_2 を含まないサンプルA、B、D、Eをガラス組成物として樹脂に添加した場合も、耐光変色、耐水試験後の抗菌効果、耐洗剤試験後の抗菌効果の全てにおいて優れた結果を示した。

【0031】一方、本発明外の比較例1～4は、各試験において劣な結果を示した。比較例1は、ガラス組成物として Ag_2O の含有量が小さい（0.1重量%）サンプルF（表1参照）を用いたため、抗菌効果が小さいものとなり、比較例2は、ガラス組成物として MgO 、 CaO 及び ZnO の含有量が大きい（47mol%）サンプルG（表1参照）を用いたため、耐洗剤性が低下し、耐洗剤試験後の抗菌効果が小さいものとなった。

【0032】比較例3は、ガラス組成物としてAg₂Oの含有量が大きい(4.5重量%)サンプルH(表1参照)を用いたため、変色性の高いAg₂Oの影響により、耐光変色試験にて色差(ΔE)が1以上となった。

【0033】また、比較例4は、樹脂へのガラス組成物の添加量が多い(1.5重量%)ために、Ag₂Oの影

響により、耐光変色試験にて色差(ΔE)が1以上となつた。

【0034】なお、本明細書において「主成分」とは、特に断りがないかぎり、最も重量含有率の高くなる成分を意味するものとして用いた。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7
C08L 101/00

識別記号

F I
C08L 101/00

(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA01 AA20 AB28 AE22 AF53
AH19 BC07
4G062 AA10 BB05 BB08 CC10 DA03
DA04 DB03 DB04 DC06 DC07
DD03 DD04 DE01 DE02 DE03
DE04 DE05 DF01 EA01 EA02
EA03 EA04 EA10 EB01 EB02
EB03 EB04 EC01 EC02 EC03
EC04 ED01 ED02 ED03 ED04
ED05 EE01 EE02 EE03 EE04
EE05 EF01 EG01 EG02 EG03
EG04 EG05 FA01 FA10 FB01
FC01 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
HH01 HH03 HH04 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM15 NN40
4H011 AA02 BA01 BB18 BC18 BC19
DA02 DA07 DC03 DH02
4J002 AA001 AA011 BB031 BB121
BN151 CF001 CL001 DL006
FD186